

# First-Principles Studies on Physical Properties of Optical Materials and Biomaterials

著者	MAEKAWA Shintaro
発行年	2017
その他のタイトル	光学材料および生体材料評価に関する第一原理計算法の研究
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2016
報告番号	12102甲第8022号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/00147728">http://hdl.handle.net/2241/00147728</a>

氏 名	前川真太郎			
学 位 の 種 類	博 士（理学）			
学 位 記 番 号	博 甲 第 8022 号			
学位授与年月日	平成 29 年 3 月 24 日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
審 査 研 究 科	数理解物質科学研究科			
学 位 論 文 題 目	First-Principles Studies on Physical Properties of Optical Materials and Biomaterials (光学材料および生体材料評価に関する第一原理計算法の研究)			
主 査	筑波大学教授	工学博士	初貝安弘	
副 査	筑波大学教授	博士(学術)	都倉康弘	
副 査	筑波大学教授	博士(理学)	岡田 晋	
副 査	筑波大学教授	博士(理学)	重田育照	
副 査	筑波大学准教授	博士(工学)	松井 亨	

## 論 文 の 要 旨

本論文は「First-Principles Studies on Physical Properties of Optical Materials and Biomaterials (光学材料および生体材料評価に関する第一原理計算法の研究)」と題し、全七章から成る。本論文は、第一原理計算法により、生体材料の反応・物性機構の解明と、光学材料の物性評価法を確立したもので、材料の機構解明・分子設計において新たな知見を提供したものである。

第一章は序論であり、これまでの生体材料と光学材料の基礎および物性評価の研究現状がまとめられ、本論文の目的が述べられている。

第一原理計算法、とりわけ密度汎関数理論(DFT)は、大規模な分子系の電子状態を得る場合、高精度な電子相関法に比べ計算コストと精度のバランスに優れた理論計算手法である。しかし、局所密度近似 (Local Density Approximation, LDA) や一般化密度勾配補正 (Generalized Gradient Approximation, GGA) を用いた汎関数は、交換汎関数ポテンシャルが $-1/r$ では無く指数関数的に減少するという不正確な漸近的挙動を示し、長距離の相互作用を正しく記述出来ない問題がある。これらの漸近挙動の問題は、特に時間依存密度汎関数理論(TD-DFT)による電荷移動励起エネルギーとRydbergエネルギーの過小評価として顕在化することが指摘されていた。交換汎関数の長距離相互作用を改善するため、長距離補正 (LC) 法が提案され、GGAに応用されている。LC法は上

記の励起エネルギー過小評価の問題を改善することが報告されており、本論文の研究課題において、有用であると考えられる。第二章では、まず、DFTの理論について述べられ、次に、従来の汎関数の問題が述べられた後、長距離補正の必要性和LC法の理論背景が述べられている。

第三章では、生体材料の反応・物性機構評価の例として、銅含有亜硝酸還元酵素のモデル錯体における電子移動を含む反応機構について述べられている。銅含有亜硝酸還元酵素の反応経路中の構造はX線結晶構造よりその一部が報告されているが、反応物や中間体構造からの化学反応の起こりやすさに加え、各構造での電子移動の起こりやすさも考慮する必要があるため、全体の反応機構は明らかにされていなかった。申請者は、電子移動性を酸化還元電位評価によって考慮し、反応経路中の各構造の電子受容性を酸化還元電位によって評価することで、反応性と電子移動性を同時に議論し、全体の反応機構を明らかにした。

第四章では、生体材料の物性機構評価の例として、RNAの核酸モノマーのデオキシウリジン(dU)にピレン(Py)の1位部分が導入された5-(1-pyrenyl)-2'-deoxyuridine (Py-dU)における励起状態における電子移動反応率の溶媒効果の機構について述べられている。実験では、プロトン溶媒のメタノール溶媒下において、PyからdUへの電子移動反応率が活性化されることが報告されているが、その機構は明らかにされていなかった。申請者は、電子移動反応率をMarcus理論によって評価し、分子動力学シミュレーションで高頻度に現れる構造において、メタノールの付加によってPy-dUの電子移動反応率が活性化されることを明らかにした。

分極率・屈折率の予測法として、原子団寄与法・構造活性相関法などの経験的な手法がこれまでに提案されているが、これらは既知の置換基グループの化合物に対してのみ評価可能な手法で、新規構造には応用出来ない問題があった。また近年、屈折率制御のために、金属・半金属を含む元素も利用されているが、金属・半金属元素を含む化合物の屈折率予測は報告例が無い。第一原理的手法であるDFTはあらゆる置換基・元素を含む化合物の分極率を評価出来るため、屈折率予測手法として有用であることが期待される。第五章では、有機低分子・有機金属低分子の屈折率の体系的な評価が行われ、光学材料の屈折率評価における第一原理計算法としてLC-GGAが有用であることが明らかにされ、その機構について述べられている。

高分子の屈折率を高精度に評価するためには、モノマー単位での分極率を精度良く求める必要がある。しかし、モノマーそのものの評価では、末端原子が存在することにより分極率が過大評価され、屈折率も過大評価される問題があった。第六章では、モノマー末端原子による分極率の過大評価を取り除くための近似手法として、オリゴマー差分評価モデルによる近似法が提案されている。本手法により、高分子化合物の屈折率の体系的な評価を行うことで、高分子化合物においても低分子化合物と同等の精度が得られることが示されている。

第七章では本論文における総括と今後の展望について述べられている。

## 審 査 の 要 旨

### 〔批評〕

本学位論文では、第一原理計算を用いて生体内材料および光学材料の物性評価をするための方法論の検討、新規手法論の提案、および、実際の系に対する計算を行い、それらを実験事実と照らし合わせることで、その有効性、および妥当性を検証している。第一原理計算として現在広く用いられている密度汎関数法（DFT 法）には様々な近似交換相関汎関数が提案されており、結果はその選択に大きく依存してしまう。生体内材料および光学材料の物性評価を高精度に行うためには、その物理特性に即して選択しなくてはならない。前川氏は一般化密度勾配近似（GGA）に対して、さらに長距離補正（LC）を施すことにより、生体内材料から光学材料まで幅広い対象に対して実験値を再現する結果が得られることを数値的に明らかにし、その有効性を示した。

第2章ではその理論的背景を述べ、第3章、第4章ではそれぞれ、LC法を用いた銅含有亜硝酸還元酵素のモデル錯体が触媒する電子移動と共役した酵素反応経路の網羅探索、および、ピレンデオキシウリジンの励起状態電子移動反応に対する溶媒の直接配位の効果を明らかにした。第5章では、LC法を用いた低分子化合物の屈折率の計算を行い、他の交換相関汎関数と比べてLC法が極めて高精度に実験値を再現することを明らかにし、その物理的起源に関して議論を行った。第6章では第5章の結果を踏まえ、有機高分子の屈折率の新規計算法を提案し、その妥当性の検証を行った。

以上のように、前川氏のカバーする研究領域は幅広く、またその成果は、分子性物質の基礎物性の解明、および新規材料設計をする上で基盤となる知見を与えるものである。以上の点から、本論文は博士（理学）に相当するものである。

### 〔最終試験結果〕

平成 29 年 2 月 13 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

### 〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。